

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-077114**  
 (43)Date of publication of application : **10.05.1983**

(51)Int.CI. F01L 3/02  
 F01L 3/22

(21)Application number : <b>56-173707</b>	(71)Applicant : <b>NIPPON PISTON RING CO LTD</b>
(22)Date of filing : <b>31.10.1981</b>	(72)Inventor : <b>HIRAOKA TAKESHI</b> <b>URANO SHIGERU</b> <b>MATSUSHIMA NOBUYUKI</b>

## **(54) MANUFACTURE OF VALVE SEAT**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve heat conductivity and wear resistance, in a valve seat made of sintered alloy, by primarily sintering an alloy, applying infiltration treatment to the sintered alloy, and then working the alloy to almost complete dimensions, finally applying oxidation treatment.

**CONSTITUTION:** At a manufacture of a valve seat used for an LPG engine or hydrogen engine, powder is molded, and then primary sintering is performed, further copper or copper alloy is infiltrated. Then the surface of the valve seat to contact with the valve is worked. And then an oxidized film is formed on said surface. In this way, not only improvement of heat conductivity by an infiltrated layer and of wear resistance by the oxidized film of the touching valve surface can be obtained, but also an oxidation treatment time is decreased further softening can be prevented by a controlled thickness of the oxidized film.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—77114

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
F 01 L 3/02  
3/22

識別記号 庁内整理番号  
8011—3G  
8011—3G

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月10日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ パルプシートの製造方法

⑮ 特 願 昭56—173707  
⑯ 出 願 昭56(1981)10月31日  
⑰ 発明者 平岡武  
埼玉県南埼玉郡白岡町大字篠津  
字宿1832—7

⑱ 発明者 浦野茂

大宮市大字植田谷本477

⑲ 発明者 松嶋伸行

大宮市土屋548

⑳ 出願人 日本ピストンリング株式会社  
東京都千代田区九段北4丁目2  
番6号

明細書

1. 発明の名称

パルプシートの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粉末を成形した後一次焼結し、さらに鉛又は鉛合金を溶浸してなる第一工程と、少なくともパルプシートのパルプ当接面を加工してなる第二工程と、次にパルプ当接面に酸化被膜を施してなる第三工程によりなることを特徴とするパルプシートの製造方法。

(2) 前記第二工程であるパルプ当接面を加工した後にパルプ当接面の鉛又は鉛合金の溶浸層を溶出し、酸化被膜を施してなることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項記載のパルプシートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は内燃機関用の焼結合金製パルプシートに関する、特にL.P.G.機関や水素機関に適した焼結合金製パルプシートに関するものである。

ガソリン機関を中心に耐熱、耐摩耗性のパルプ

シートとして焼結合金が広く使用されているが、その耐摩耗性は焼結合金固有の空孔によるところが大きい。即ち焼結合金に存在する空孔及び基底組織が機関運転に伴い高溫燃焼ガスによって $(Fe_3O_4)$ の酸化被膜が形成されるものであり、この酸化被膜による硬度向上と表面強度の向上が達成されるばかりでなく酸化に伴う膨張によって空孔量が減せられ表面の密度も向上されるためにすべり、たたかれに対する耐摩耗性が向上するものである。

一方近年になり注目されているL.P.G.機関や水素機関などの特別な燃料を用いる機関では従来の機関で形成される酸化被膜が形成されず、従って特別な耐摩耗性処理を要求されるものであった。

この耐摩耗性処理として最も広く用いられるものは鉛又は鉛一錫合金を含浸する方法であって、パルプ当接面に自己潤滑性のある鉛又は鉛一錫合金が介在することにより耐摩耗性を改善するものであるが、製造作業環境上これらの鉛系材料を使用することは好ましくない。これに対して浸漬・

強化処理や水蒸気処理によってバルブシート表面に耐摩耗性化合物層を形成する手段によってバルブシートの表面耐摩耗性を改質できるが、これらの比較的低溫の加熱処理によるものではバルブシートが加熱によって軟化し、特に比較的に強度の低い焼結合金にあっては軟化によるシリンドヘッドからの脱落が問題とされるものである。さらに熱伝導率の向上のために銅又は銅合金を溶浸しようとした場合に銅又は銅合金の溶浸界面が環元性を喪するため、バルブシート表面の化合物層が分解消滅するものであり、高い熱伝導率を要求される排気側バルブシートには使用され難いものであった。

本発明は上記のバルブシートで課題となる耐摩耗性と強度及び熱伝導率のいずれにも優れ、特にL.P.G機関などの特殊燃料を用いる機関に適したバルブシートを得るものであり以下詳細に説明する。

まず本発明の要旨とするところは下記3つの工程によりなるバルブシートの製造方法にある。

面を加工するが、この加工は第一工程における溶浸処理による表面の溶浸残渣物除去に止まらず、ほぼ完成寸法まで加工されるものである。これは通常バルブ当接部を含め3～5段にテープ加工されるバルブ当接面は通常の金型プレスで精密な成形が不可能であるばかりか、後工程である強化処理時間を短縮しかつバルブシートの軟化を防ぐ上で不可欠である。具体的にはバルブシート当接面の機関使用完成形状に後工程である強化処理による膨張変形分を考慮した最終仕上取代分を残してほぼ完成寸法に加工される。

次に第三工程として酸化処理を施すものであるが、具体的方法としては水蒸気処理が好ましい。通常の水蒸気処理に代表される酸化処理は焼結空孔を経て焼結合金の比較的深部まで達し、焼結空孔の封孔作用と基地組織の強化を目的とされるものであるが、その分膨張変形される。これに対しても本発明では酸化処理を施すにあたり、焼結合金の連続空孔は第一工程によって予め封孔処理されているため焼結合金深部に達することとはなくその

(第一工程) 粉末を成形した後、一次焼結し、さらに銅又は銅合金を溶浸する。

(第二工程) バルブシートのバルブ当接面を加工する。

(第三工程) バルブ当接面に酸化被膜を形成する。

第一工程については従来一般的に行なわれている溶浸されたバルブシートの製造工程と同じであり、まず単粉又は合金粉の原料粉末を調合混合した後潤滑剤を加えて金型内で所定形状にプレスされ成形された圧粉体を環元性雰囲気にて1000～1200℃で焼結される。この際に銅又は銅合金の粉末をバルブシート圧粉体上に積載して一回の焼結により溶浸を完了させようとすると銅の拡散の進行により材料脆化が著しいために、一組一次焼結したものに溶浸剤である銅又は銅合金を積載して二次焼結することにより溶浸処理がなされる。従って溶浸する二次焼結時においても環元性雰囲気であることが要求される。

次に第二工程としてバルブシートのバルブ当接

分離化に伴う膨張変形は小さい。従って第二工程にて加工されたバルブ当接面に残存する焼結空孔のうち独立空孔と基地組織に酸化被膜が形成されることとなる。この独立空孔は通常の焼結合金製バルブシートの場合の空孔量10～20%のほぼ3割である3～6%存在することが望ましい。

かかる本発明による酸化被膜は好ましくは最終仕上後に表面から0.1～0.3mmの範囲であることが望ましい。0.3mmを超える如く酸化被膜を形成しようとした場合には本発明の如く封孔処理された焼結合金では処理時間が長くなり、バルブシートの軟化が進行するばかりでなく、表面の酸化が進行し過ぎ脆化するものであり、一方0.1mm未満であると充分な耐摩耗性に寄与する酸化被膜量が過少となる。従って通常の水蒸気処理条件である500～650℃の加熱水蒸気中で処理する場合には0.5～1.5時間の処理がなされる。かかる短時間の処理では焼結空孔の封孔効果は得られないが、前記した如く本発明においては予め溶浸層によって封孔処理されているため特別

な封孔の必要はない。さらに酸化被膜の形成される独立空孔量は、6.0%を超えた場合には焼結合金中の溶浸量が不足し熱伝導率が低下する。一方6.0%未満であれば酸化被膜形成量が過少となるものであって溶浸後に残存する独立空孔量は6.0~6.0%であることが望ましい。

さらに酸化被膜の形成により効果的な手段として、第三工程であるバルブ当接面加工後に、バルブ当接面表面の溶浸層を溶出することがなされる。即ち前記した如くバルブシートには独立空孔量が6.0%以下であることが望ましいが、そのバルブ当接面表面のみは空孔量が多いことが耐摩耗性の見地から望ましく、従ってバルブ当接面表面から酸化被膜層の必要な深さである0.1~0.3mmの範囲で銅又は銅合金によりなる溶浸層のみを薬剤又は他の手段で溶出し、酸化処理を施す。具体的にはバルブ当接面を加工後に、腐食性液、例えば希硫酸に代表される酸に浸漬又は噴き付けた後に洗浄し、バルブ当接面表面の銅又は銅合金を溶出されて後に酸化処理である水蒸気処理を施す。

以上記した如く本発明にあっては一次焼結した焼結合金に溶浸処理を施して後にはほぼ完成寸法まで加工した後酸化処理してバルブシートが得られることによって、溶浸層による熱伝導性の向上と、バルブ当接面の酸化被膜による耐摩耗性の向上が得られるばかりでなく、酸化被膜厚さを制御されることにより酸化処理時間を短縮し、かつ軟化を防ぐことが可能となるものである。

かかる本発明バルブシートの製造方法により製造したバルブシートにつき耐摩耗性及び強度試験を示す。

まず最終成分で重量%、C 1.20%、Ni 12.1%、Cr 8.4%、Mo 0.65%、W 2.7%、Co 8.8%、残Feとなる粉末にステアリン酸亜鉛1%を加えて混合した後、5t/cm<sup>2</sup>で外径Φ36mmのバルブシートをプレス成形後、1140°Cのアンモニアガス分解炉にて一次焼結合金を形成する。次いで鋼系合金の溶浸剤を一次焼結合金に載置し、上記と同条件にて二次焼結し溶浸処理を完了する。この時に焼結空孔量は14.8%であり

す。

かかる溶浸層を溶出したバルブシートでは通常の溶浸しない焼結合金の空孔量とほぼ等しい空孔を有し、空孔量1.0~2.0%が達成される。従つて酸化処理も速やかに込みより短時間で必要深さである0.1~0.3mmの酸化被膜を得ることが達成される。尚この場合に溶浸層の溶出深さは0.05mm未満だと溶出量が過少であり溶出の効果がなく、前記した酸化処理層の上限値である0.3mm以上は無駄であるばかりか、溶出後の焼結合金スケルトンの腐食も進行するものであって、具体的には最少限0.05mm以上であり、かつ酸化処理層深さの1/2~1であることが望ましい。

以上の如くして形成されたバルブシートはシリンドラヘッドに組付けられて後に最終仕上加工されるものであるが、本発明にあっては予め完成寸法近くまで加工された後に酸化処理されて生じた減少を膨脹変形とシリンドラヘッドへの組付時に生じる不可避的組付誤差分をこの最終仕上加工されるものである。

独立空孔量は0.9%であり、表面硬度はHRC 37が得られた。次いでバルブシートのバルブ当り面を60°、90°、120°の3段テーパに加工しさらに内径テーパ部を加工した後に、550°C、0.8気圧の加熱水蒸気中で1時間加熱し、酸化被膜を形成した後に、最終仕上研磨し、バルブ当接面で深さ0.28mmであり、表面硬度HRC 45のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>酸化被膜バルブシートが得られた。

以上の如くして得られたバルブシートの熱伝導率を測定したところ9.6×10<sup>-6</sup> cal/cm·sec°Cであり溶浸処理を施したのみのバルブシートと同等であった。一方上記のバルブシートをステライト6種合金を盛金した耐熱鋼バルブと組付けL.P.Gガス炎で加熱し2000回/分拂り返したたき20時間後の摩耗量を測定し、同一条件で酸化処理しないバルブシートと比較したところ約8分の1の摩耗量であった。さらに同上試験後にバルブシートのシリンドラヘッド治具からの抜き荷重を測定したところ、酸化処理した本発明バルブシートと溶浸処理のみを施したバルブシートでは、

いずれも 600 kg 前後と差がなかった。

このように本発明パルプシートでは摩擦耗性が従来の約 2 倍となる一方、熱伝導性に優れかつ強度にも優れたものが得られるものである。

尚パルプシート用の材料としては従来一般的に用いられている鉄系鋼結合金から選択されるものであるが、硬化処理に対しての軟化抵抗を高くするために、Cr、Mo、W を合計で 5 ~ 15 重量% 含むものであることが望ましい。

又本発明第二工程ではパルプ当接面のみを加工することが好ましい。この場合にパルプ当接面以外は、酸化処理後に加工されるが、酸化処理に伴う封孔作用によって被削性が向上するものである。

特許出願人

日本ピストンリング株式会社